Ueber die Oxydation einiger Brucinderivate mit Chromsäure und die Hydrierung des Brucinolonhydrats.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der Philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin

von

Walter Baur

aus Adenau (Rheinland).

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Dezember 1931

Tag der Promotion: 15. Februar 1932.

Druck von Gebrüder Hoffmann, Charlottenburg, Schillerstraße 44.

126

Referenten: Prof. Dr. H. Leuchs
Prof. Dr. W. Schlenk.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinem lieben Vater!

Schon frühzeitig haben sich die Chemiker mit der Erforschung des Strychnins und seines Dimethoxylderivates, des Brucins, beschäftigt. Liebig[1]) stellte für das Brucin auf Grund seiner Analysen die falsche Formel $C_{32}H_{36}O_6N_2$ auf, die Regnault[1]) zu $C_{48}H_{54}O_8N_4$ verbesserte. Erst Dolfus[2]) fand die richtige Formel $C_{23}H_{26}O_4N_2$, die später von Strecker[3]) bestätigt wurde. Gerhardt[4]) beobachtete zuerst, daß beim Uebergießen von Brucin mit Salpetersäure ein rotgelber Körper entsteht und daneben ein Gas entweicht, das er nach seinem Geruch als salpetrigsaures Aethyl ansprach. Die Reaktion ist in den folgenden Jahren von Liebig[5]), Laurent[6]), der dem rot-gelben Körper den Namen Kakothelin gab, und von Rosengarten[7]) untersucht worden. Aber erst Strecker[8]) fand für die bis dahin widerstreitenden Resultate eine zum Teil befriedigende Erklärung, das entweichende Gas erkannte er richtig als Methylnitrit, das bis dahin noch unbekannt gewesen war. Hanssen[9]) bestätigte im wesentlichen die Angaben von Strecker und ermittelte für das Kakothelin die Formel $C_{21}H_{22}O_9N_4$. Aber erst I. Tafel und N. Moufang[10]) haben diese Formel im wesentlichen richtig als die eines Nitrats eines Mononitrokörpers, $C_{21}H_{23}O_7N_3 . HNO_3$, bestimmt. H. Leuchs und Fr. Leuchs[11]) fanden die richtige Formel $C_{21}H_{21}O_7N_3 . HNO_3$, und H. Leuchs und W. Geiger[12]) erklärten die Bildung eines rot gefärbten Körpers durch die Oxydation von zwei in o-Stellung befindlichen Methoxylgruppen zu einem o-Chinon, die beiden Methoxylgruppen hatte schon vorher Zeisel[13]) mit

1) A 26, 20 (1838).
2) A 65, 220 (1848).
3) A 91, 87 (1854).
4) Compt. rend. 19, 1105 (1844).
5) A 57, 94 (1846).
6) Compt. rend. 22, 633 (1848).
7) A 65, 111 (1848).
8) A 91, 76 (1854).
9) B 20, 452 (1887).
10 A 304, 30 (1898).
11) B. 43, 1042 (1910).
12) B. 42, 3067 (1909).
13) M. 6, 989 (1886).

seiner bekannten quantitativen Bestimmungsmethode im Brucin nachgewiesen. Während der oxydative Abbau bei vielen Naturstoffen einen Einblick in ihre Konstitution vermittelt, ist man bei den Strychnos-Alkaloiden mit dieser Methode noch nicht weit ins Innere des Moleküls vorgedrungen. So beschrieb Hanssen [14]) eine Säure $C_{16}H_{18}O_4N_2$, die er durch Oxydation von Strychnin und Brucin mit Chromsäure erhalten hatte. Aber weder diese Säure, noch der Körper $C_{19}H_{24}O_7N_2$, oder richtiger nach H. Leuchs, Mildebrand und R. Leuchs [15]) $C_{19}H_{22}O_6N_2 + H_2O$, den er durch Oxydation von Kakothelin mit Brom erhalten hatte, brachten einen nennenswerten Aufschluß über die Konstitution der Alkaloide, zumal die Angaben von Hanssen nur sehr knapp waren. I. Tafel [16]) oxydierte Brucin mit Salpetersäure und erhielt dabei Oxalsäure, Pikrinsäure und eine nitrierte Säure $C_{10}H_5O_8N_3$, Produkte, die ebensowenig die komplizierte Struktur der Alkaloide und die Verknüpfung der einzelnen Ringsysteme erkennen ließen wie die oft mit Erfolg bei Naturstoffen angewandte Methode der Destillation mit Kaliumhydroxyd, Kalk oder Zinkstaub. Denn dabei wurden die mannigfachsten Stoffe erhalten, z. B. Ammoniak, β-Lutidin, Collidine, Chinolin [17]), β-Picolin, Aethylpyridin, Skatol [18]) und Carbazol.

Nach den Untersuchungen von I. Tafel ist im Brucin und Strychnin ein Sauerstoffatom in Form einer Säureamidgruppe [19]) $= N — CO —$ und eins mit einer ätherartigen Bindung [20]) $\equiv C—O—C\equiv$ vorhanden. Die beiden anderen Sauerstoffatome des Brucins sind, wie schon gesagt, in den beiden Methoxylgruppen. Das zweite im Molekül vorhandene Stickstoffatom (b) verleiht den Alkaloiden ihren basischen Charakter und ist tertiär [21]) gebunden, was Tafel durch Anlagerung von Methyljodid an dieses Stickstoffatom bewies.

---

14) B. 17, 2849 (1884).
15) B. 55, 2403 (1922).
16) B 26, 333 (1890).
17) Oechsner A. ch. 27, 507 (1882).
18) Stöhr I. pr. 42, 416 (1890).
19) A. 264, 36 (1891).
20) A. 301, 293 (1898).
21) B. 23, 2731 (1890).

H. Leuchs[22]) hat eine Oxydation der beiden Alkaloide durchgeführt, deren Verlauf vollkommen zu übersehen ist, und bei der er zu nicht substituierten Oxydationsprodukten gelangte, deren charakteristische Gruppen durch die Darstellung von Derivaten bewiesen werden konnten. Er oxydierte Brucin in Acetonlösung mit Kaliumpermanganat und erhielt dabei eine Säure $C_{23}H_{24}O_8N_2$, die sich vom Alkaloid durch einen Mehrgehalt von vier Sauerstoffatomen und durch ein Minus von zwei Wasserstoffatomen unterschied. Sie wurde Brucinonsäure genannt. Daneben wurde noch die Dihydrobrucinonsäure $C_{23}H_{26}O_8N_2$ erhalten, die, wie schon der Name sagt, zwei Wasserstoffatome mehr enthält und sich also vom Alkaloid nur durch ein Mehr von vier Sauerstoffatomen unterscheidet. Da aus einer stark basischen Substanz eine starke Säure hervorgegangen war, wurde die Bildung von zwei Carboxylgruppen bei der Oxydation angenommen. Eine sollte intramolekular den basischen Stickstoff neutralisieren und die andere dann die saure Natur der Brucinonsäure bewirken. Die beiden Carboxylgruppen hätten durch Aufsprengung einer Kohlenstoffdoppelbindung —CH = CH— zu —COOH HOOC— entstanden sein können. Bei der Brucinonsäure müßten dann an einer anderen Stelle des Moleküls noch zwei Wasserstoffatome wegoxydiert worden sein und zwar so, daß aus der Alkoholgruppe, die bei der Dihydrobrucinonsäure nachgewiesen werden konnte,[23]) eine Ketogruppe entsteht, die bei der Brucinonsäure ebenfalls festgestellt wurde.[24]) Es ist aber nie gelungen, einwandfreie Belege für die Existenz der beiden Carboxylgruppen zu bringen. Die Diester der beiden Säuren wurden nur als Hydrochloride oder Platindoppelsalze[25]) erhalten, und sie erwiesen sich, ebenso wie der Diester des Oxims der Brucinonsäure[26]), als Monohydrate von Diestern. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, daß eine der im Molekül vorhandenen =N—CO-Gruppen zu =NH HOOC— aufgespalten und dieses neu gebildete Carboxyl verestert wurde. Dafür spricht auch die Tatsache, daß die Monoester in Salzsäure schwer löslich sind,[27])

22) B. 41, 1711 (1908).
23) B. 45, 3412 (1912).
24) B. 42, 770 (1909).
25) B. 41, 177 (1908), und B. 43, 2421 (1910).
26) B. 56, 1780 (1923).
27) B. 43, 2420 (1910).

während die Diester, wahrscheinlich wegen der neugebildeten =NH-Gruppe, sich darin leicht lösen.

Einen Versuch von H. Leuchs und W. Gladkorn,[28]) den Dimethylester der Brucinonsäure in kristallisierter Form zu gewinnen, habe ich wieder aufgenommen. Aus dem amorphen Reaktionsprodukt war aber auch als Perchlorat keine kristallisierte Substanz zu gewinnen. Da es also keinen Beweis dafür gibt, daß die Brucinonsäure etwas anderes als eine Monocarbonsäure ist, und auch noch aus verschiedenen anderen Gründen kamen die englischen Chemiker R. Robinson, Perkin jun. und Fawcett[29]) zu der Ansicht, daß die Kohlenstoffdoppelbindung zu einer Carboxyl- und einer Carbonylgruppe aufgesprengt und gleichzeitig eine Gruppe $=N—CH_2—$ zu $=N—CO—$ oxydiert wurde. Sie formulieren das folgendermaßen:

$$\equiv C—O—CH_2—CH=C= \quad =N—CH_2 \text{ geht über in:}$$

$$\equiv C—O—CH_2—COOH \quad OC= \quad =N—CO—$$

Wie aus den Formeln ersichtlich ist, sind, was ja auch die Analyse verlangt, vier Sauerstoffatome eingetreten und zwei Wasserstoffatome wegoxydiert. Eine etwas abgeänderte Erklärung von R. Robinson[30]) und Perkin jun. erlaubt, daß die Kaliumpermanganatoxydation ganz in einem Abschnitt des Moleküls vor sich geht und trägt auch der direkten Bildung der Dihydrobrucinonsäure aus Brucin mehr Rechnung. Aus der Gruppierung

$$=N—CH_2—C=CH—CH_2—O— \text{ wird } =N—CO—C(OH)—CO—CH_2—O—,$$

die als Amid einer β-Ketosäure Hydrolyse erleidet zu:

$$=N—CO—CH(OH) \quad HOOC—CH_2—O—.$$

Bei der Brucinonsäure ist die Gruppe $=N—CO—CH(OH)$ zu $=N—CO—CO—$ oxydiert. In diesem Zusammenhang muß erwähnt werden, daß die zuletzt genannte Atomanordnung auch im 2,3-Dioxonucidin enthalten ist und eine ähnliche, nämlich ein zu einer Carboxylgruppe α-ständiges Carbonyl im 2,3-Dioxo-nucindihydrat. Mit Wasserstoffsuperoxyd in Barytlösung konnte in

28) B. 56, 1780 (1923).
29) Journ. Chem. Soc. 1928, 3082.
30) Journ. Chem. Soc. 1930, 833.

beiden Fällen[31]) eine Oxydation der Carbonyle und Abspaltung von Kohlensäure erzielt werden, was bei der Brucinonsäure nicht der Fall zu sein scheint.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat der im Alkaloidmolekül vorhandene aromatische Benzolkern, der auch die beiden Methoxylgruppen trägt, unangegriffen bleibt. Ganz anders verhält sich dagegen die Chromsäure, die gerade diesen Kern teilweise wegoxydiert, wie später noch näher ausgeführt werden soll. Während es beim Brucin selbst noch nicht gelungen ist, das erste Oxydationsprodukt bei der Einwirkung der Chromsäure zu fassen, weil es wohl wegen seiner noch basischen Eigenschaften als Salz in der sauren Oxydationslösung gelöst bleibt, gelang mir die Isolierung dieses Produktes im Falle der Brucinonsäure.[32]) Alsbald nach dem Zugeben der Chromsäure zu einer Suspension von Brucinonsäure in verdünnter Schwefelsäure schied sich ein kristallisierter roter Körper aus, dessen Analyse zeigte, daß er sich vom Ausgangsmaterial durch einen Mindergehalt von $2(CH_3)$ unterscheidet, ihm kommt also die Formel $C_{21}H_{18}O_8N_2$ zu. Es kann kein Zweifel sein, daß die beiden Methylgruppen aus den zwei Methoxylresten stammen und daß sich die mit dem Methyl verbundene Gruppierung in eine chinonartige umgewandelt hat. Außer der intensiven Farbe beweist dies das Verhalten des roten Körpers bei der Behandlung mit schwefliger Säure. Er wird dadurch schon in der Kälte quantitativ in ein hellgelbes kristallisiertes Produkt übergeführt, das zwei Wasserstoffatome mehr enthält und das Hydrochinon darstellt. Dieses geht in wäßriger Lösung schon an der Luft wieder in das rote Chinon über. Aus dem Chinon ließ sich auch ein Monosemikarbazon $C_{22}H_{21}O_8N_5$ darstellen, das ockergelbe Prismen bildete. Da dieses von schwefliger Säure nicht angegriffen wird, kann der Semikarbazidrest nicht in die ohnehin in der Brucinonsäure vorhandene Ketogruppe eingetreten sein, sondern nur in eine der beiden, welche die Chinongruppierung bilden. Die Konstitution des Chinons kann man als die eines o-Chinons annehmen. I. Tafel[33]) hat nachgewiesen, daß Brucin und Strychnin komplizierte Säureanilide sind,

31) B. 63, 1045 und B. 63, 2215 (1930).

32) Dargestellt nach der Vorschrift von H. Leuchs und I. F. Brewster B. 45, 206 (1912).

33) B. 25 412 (1892).

ferner, daß alle Säureanilide mit Oxydationsmitteln eine violette Farbreaktion geben, sobald ihre Parastellung nicht substituiert ist. Das Strychnin gibt diese Reaktion im Gegensatz zum Brucin, das zwei Methoxylgruppen enthält. Also ist in diesem sehr wahrscheinlich das Parawasserstoffatom durch OCH_3 ersetzt, und eine zweite solche Gruppe kann sich, wenn sie ein Chinon bilden soll, nur in Orthostellung dazu befinden. Vom Hydrochinon wurde noch ein Monoäthylester dargestellt, also auch bei diesem Derivat der Brucinonsäure wurde kein Diester erhalten, was ein weiterer Beweis für das oben Gesagte ist.

Die Dihydrobrucinonsäure gab mit Chromsäure ebenfalls ein Chinon $C_{21}H_{20}O_8N_2$ von rotbrauner Farbe. Es ist isomer mit dem Hydrochinon der Brucinonsäure. Seiner Chinonnatur gemäß, ließ es sich mit schwefliger Säure zu einem Hydrochinon $C_{21}H_{22}O_8N_2$ reduzieren, das in farblosen Nadeln erhalten wurde und sich in wäßriger Lösung an der Luft wieder langsam oxydierte.

Die gleichen Reaktionen wurden auch mit der Brucinolsäure $C_{23}H_{26}O_8N_2$ durchgeführt. Dies ist eine Alkoholsäure, die schon früher von H. Leuchs und L. E. Weber [34]) aus der Brucinonsäure durch Reduktion mit Natriumamalgam erhalten worden war. Sie ist nach H. Leuchs und I. F. Brewster[35]) stereoisomer mit der Dihydrobrucinonsäure in Bezug auf die sekundäre Alkoholgruppe.

Durch Oxydation mit Chromsäure konnte ich aus der Brucinolsäure ein gut kristallisiertes ziegelrotes Chinon darstellen, von der gleichen Zusammensetzung wie das aus der Dihydrobrucinonsäure, nämlich $C_{21}H_{20}O_8N_2$. Die Chinongruppe wurde wieder durch ein Monosemikarbazon charakterisiert, das in schönen ockergelben Nadeln erhalten wurde. Da die Brucinolsäure keine Ketogruppe mehr hat, wie die Brucinonsäure, kann also hier der Semikarbazidrest nur in die neu gebildete Chinongruppierung eingetreten sein.

Mit schwefliger Säure gewann ich aus dem Chinon das in farblosen Prismen kristallisierende Hydrochinon $C_{21}H_{22}O_8N_2$. Dieses enthält drei Hydroxylgruppen, die sekundäre Alkoholgruppe der Brucinolsäure und die beiden phenolischen Hydroxyle, was durch Veresterung mit Acetylchlorid bewiesen werden konnte. Es entstand dabei ein Triacetylderivat $C_{27}H_{28}O_{11}N_2$, das in wäßriger Lö-

34) B. 42, 770 (1909).
35) B. 45, 201 (1912).

sung durch die Luft nicht mehr zum Chinon oxydiert wurde, wie das Hydrochinon.

Durch Einwirkung von Natronlauge auf die Brucinolsäure hatten H. Leuchs und L. E. Weber [36]) eine Abspaltung von Glykolsäure erreicht und daneben einen neutralen Körper $C_{21}H_{22}O_5N_2$, das Brucinolon, erhalten. Die gleiche Reaktion wurde von H. Leuchs und I. F. Brewster[37]) auch mit der stereoisomeren Dihydrobrucinonsäure ausgeführt, sie führte zum Isobrucinolon neben Glykolsäure.

Diese Körper entstehen nach folgender Gleichung:

$$C_{23}H_{26}O_8N_2 + H_2O = C_{21}H_{22}O_5N_2 + C_2H_4O_3 + H_2O.$$

Die sekundäre Alkoholgruppe der Brucinolsäure ist auch noch im Brucinolon vorhanden, denn H. Leuchs [38]) und Mitarbeiter konnten sie durch die Darstellung des Acetylbrucinolons nachweisen. Aber die Ansicht der genannten Autoren, daß die Glykolsäure durch Verseifung eines Restes $=N—CH_2—COOH$ entstehe, und die neu gebildete =NH-Gruppe mit einer zweiten Carboxylgruppe $=N—CO— + H_2O$ ergeben soll,. ist mit der früher erwähnten Anschauung der englischen Forscher über die Brucinoxydation, die große Wahrscheinlichkeit für sich hat, nicht in Einklang zu bringen. Ausgehend von der allerdings noch nicht ganz sichergestellten Tatsache, daß die Brucinolsäure keine Kohlenstoffdoppelbindung enthält, wohl aber das Brucinolon, daß diese also bei der Spaltung neu entstanden sein muß, und auf Grund der Annahme, daß das vierte Sauerstoffatom des Brucins ätherartig gebunden ist, kamen R. Robinson und Perkin jun. [39]) für die Spaltung der Brucinolsäure zu folgendem Reaktionsschema:

$$=CH—\underset{|}{C}—O—CH_2—COOH \longrightarrow =C=C= + CH_2OH—COOH$$

Oder nach einem noch eingehenderen: $=N—CO—CH_2—\underset{|}{CH}—CH—$

$$\longrightarrow \quad O—CH_2—COOH$$

$$=N—CO—\underset{|}{CH}=CH—,$$

die Gruppierung des Brucinolons a,

36) B. 42, 770 (1909).
37) B. 45, 201 (1912).
38) B. 43, 2419 (1910) und B. 45, 216 (1912).
39) Journ. Chem. Soc. 1928, 3082 und 1929, 967.

das, wie H. Leuchs und H. Rauch[40]) zeigten, in alkalischer Lösung unter Verschiebung der Kohlenstoffdoppelbindung in das isomere Brucinolon b mit der Gruppierung $=N—CO—CH_2—CH=C=$ übergeht. Das nach der Vorschrift von H. Leuchs und I. F. Brewster[41]) dargestellte Brucinolon stellt ein Gemisch der beiden Isomeren dar.

Ich habe dieses mit 300 %, 250 % und 200 % Chromsäure oxydiert, in der Hoffnung, daß dabei der aromatische Kern des Moleküls, wie das im nächsten Abschnitt am Brucin selbst noch näher ausgeführt werden soll, abgebaut werde. Das Brucinolon ging zuerst mit roter Farbe, die anscheinend dem entsprechenden Chinon angehört, in Lösung. Es zeigte sich bald darauf die rein grüne Farbe des Chromisalzes. Es gelang mir jedoch nicht, aus den erhaltenen amorphen Produkten einen kristallisierten Körper, auch nicht als Perchlorat, zu isolieren.

Das Gleiche ist von der Oxydation des Isobrucinolons,[42]) die ich mit 300 % Chromsäure ausführte, zu sagen.

Bei der Oxydation des schon erwähnten Acetylbrucinolons mit 250 % Chromsäure war zuerst die Abscheidung des roten Brucinolonchinons, das schon früher von H. Leuchs und L. E. Weber[43]) durch Oxydation mit Salpetersäure dargestellt worden war, zu beobachten. Es ging aber nach kurzer Zeit wieder in die Lösung, aus der ebenfalls kein kristallisiertes Abbauprodukt erhalten werden konnte.

Die Kohlenstoffdoppelbindung des reinen Brucinolons b, das aus Acetylbrucinolon mit methylalkoholischem Ammoniak im Rohr dargestellt wurde,[44]) habe ich in Eisessiglösung zu hydrieren versucht. Als Katalysator diente Platindioxyd nach Adams und Voorhees.[45]) Es trat aber kein Verbrauch von Wasserstoff ein und ich erhielt das Ausgangsmaterial bei dem einmaligen Versuch unverändert zurück. Bei einem zweiten Versuch benutzte ich, um in wäßriger Lösung arbeiten zu können, das Brucinolonhydrat.[46])

40) B. 47, 370 (1914).
41) B. 45 209 (1912).
42) B. 45, 220 (1912).
43) B. 42, 3709 (1909).
44) B. 47, 370 (1914).
45) Am. Soc. 44, 1397 (1922).
46) B. 42, 3708 (1909).

$C_{21}H_{24}O_6N_2$. Dies stellt ebenfalls ein reines Brucinolon b dar, in dem eine =N—CO-Gruppe hydrolytisch aufgespalten ist. Es wurde genau die zur Hydrierung einer Doppelbindung erforderliche Menge Wasserstoff aufgenommen. Ich erhielt einen, im Gegensatz zum Ausgangsstoff, in Wasser äußerst leicht löslichen Körper von der Zusammensetzung $C_{21}H_{26}O_6N_2$, sodaß außer der Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen keine Veränderung eingetreten war.

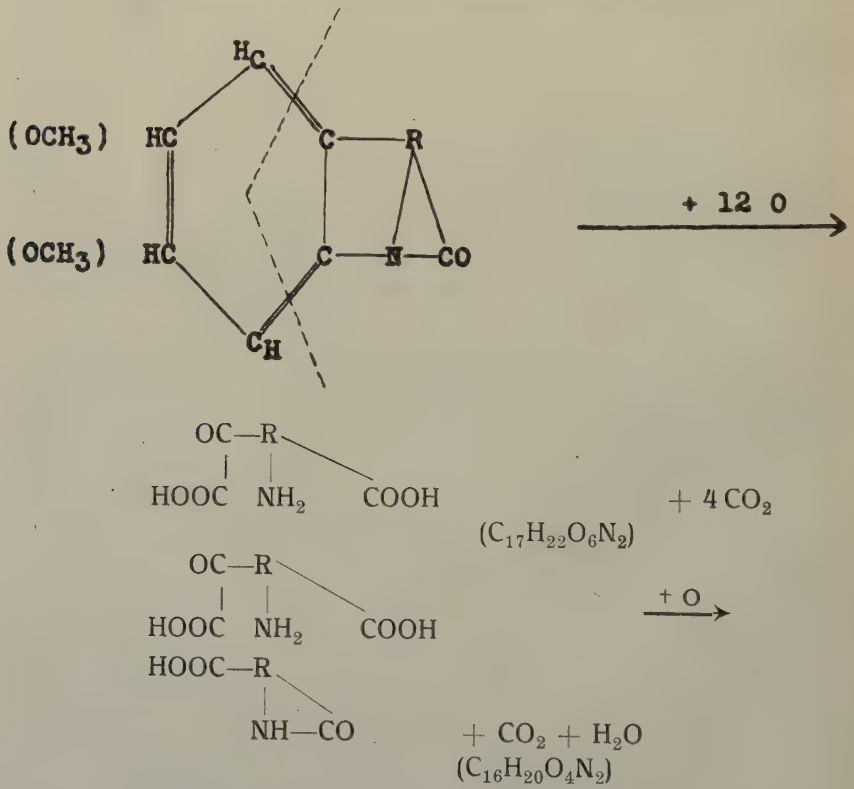
Wie schon eingangs erwähnt wurde, will Hanssen aus Strychnin und Brucin durch Oxydation mit Chromsäure eine Säure $C_{16}H_{18}O_4N_2$ erhalten haben, jedoch waren seine Angaben über die Bedingungen der Oxydation so ungenau, daß sich später viele Forscher vergeblich bemühten, den Versuch zu reproduzieren. Erst in neuerer Zeit gelang es H. Wieland und W. Münster,[47]) die Reaktionsbedingungen wieder zu treffen. Sie isolierten eine Säure $C_{17}H_{22}O_6N_2$, das 2, 3-Dioxo-nucin-dihydrat[48]), und die von Hanßen entdeckte Säure $C_{16}H_{18}O_4N_2$, die nach Wieland und Münster zwei Wasserstoffatome mehr enthält (Carboxy-apo-nucin). Die C_{17}-Säure konnten H. Leuchs und A. Hoffmann[49] dann auch durch Abbau von Kakothelin gewinnen. Desgleichen erhielten H. Leuchs und F. Kröhnke[50]) diese Säure durch Oxydation von Mono- und Diamino-strychnin mit Chromsäure, und somit war denn auch der sichere Beweis eines Zusammenhanges zwischen Strychnin und Brucin erbracht. Später stellte F. Cortese[51]) die C_{16}- und C_{17}-Säuren aus Strychnin selbst durch Chromsäureoxydation dar und die C_{16}-Säure auf dem gleichen Wege auch aus dem schon von Hanssen entdeckten Kakothelinabbauprodukt $C_{19}H_{22}O_6N_2$. Nach Wieland und Münster wird durch die Einwirkung der Chromsäure der aromatische Kern, der auch die beiden Methoxylgruppen trägt, aufgesprengt und abgebaut. Die Bildung der C_{16}-Säure kann, der Einfachheit halber am Strychnin erklärt, durch folgende Gleichung wiedergegeben werden:

$$C_{21}H_{22}O_2N + 13\ O = C_{16}H_{20}O_4N_2 + 5CO_2 + H_2O.$$

Daß nur aromatisch gebundene Kohlenstoffatome abgespalten worden sind, geht aus der Einbuße von nur zwei H-Atomen gegenüber

47) A. 469, 216 (1929).
48) Nach H. Leuchs und W. Wegener B. 63, 2215 (1930).
49) B. 62, 2303 (1929).
50) B. 62, 2176 (1929).
51) A. 476, 280 (1929).

fünf C-Atomen hervor. Im übrigen ist die für Kaliumpermanganat empfindliche Angriffsstelle im Alkaloid, die Kohlenstoffdoppelbindung, in beiden Abbausäuren erhalten geblieben.[52]) Ein Ueberblick auf die Sauerstoffbilanz läßt erkennen, daß die beiden bei der Oxydation aufgenommenen Sauerstoffatome der entstandenen Carboxylgruppe, die sich wegen besonderer Umstände[53]) allerdings nicht verestern läßt, angehören. Die Säureamidgruppe des Alkaloids ist im C_{16}-Körper auch noch vorhanden. Die C_{17}-Säure entsteht durch Wegoxydation von vier Kohlenstoffatomen, Bildung einer Carbonyl- und einer Carboxylgruppe[54]) und durch Oeffnen der Säureamidgruppe, was die Entstehung einer zweiten freien Carboxylgruppe[54]) zur Folge hat. Aus dem Gesagten ergeben sich für den Abbau des Strychnins folgende Uebergänge:



52) A. 480, 39 (1930).
53) A. 480, 39 (1930.
54) B. 63, 439 (1930) nach H. Leuchs u. A. Hoffmann.

Die Methoxylgruppen des Brucins, die ebenfalls bei der Oxydation (zum Teil als Ameisensäure) entfernt werden, sind an ihren Haftstellen in Klammern beigefügt. Daß die C_{16}-Säure nach der obigen Formulierung aus der C_{17}-Säure entsteht und nicht auf irgendeine andere Art und Weise ohne jeden Zusammenhang mit ihr, wurde zuerst von H. Leuchs und F. Kröhnke[55]) bewiesen.

Ich habe nun Brucindimethylsulfat[56]) mit Chromsäure oxydiert. Dieses unterscheidet sich vom Brucin dadurch, daß an das basische (b)-Stickstoffatom Dimethylsulfat angelagert ist:

$$\equiv N \;+\; (CH_3)_2SO_4 = \equiv N\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown O\,.\,SO_3\,.\,CH_3.\end{matrix}$$

Wenn die Oxydation analog der des Brucins verlief, waren statt der C_{16}- und C_{17}-Säure, deren Methylbetaïne zu erwarten, da der Methylschwefelsäurerest bei der heißen Fällung mit Baryt sicher entfernt wird. So wird auch aus Brucindimethylsulfat selbst durch Erwärmen mit Natronlauge das Methylbetaïn des Brucins, das sogenannte Methylbrucin[56]) gebildet. Ich konnte aber aus dem amorphen Oxydationsprodukt die Betaïne selbst nicht in kristallisierter Form gewinnen, jedoch gelang die Isolierung der Perchlorate. Die beim fraktionierten Umkristallisieren aus Wasser, worin die Perchlorate sehr leicht löslich sind, erhaltenen Fraktionen hatten alle verschiedene spezifische Drehungen. Es lag also ein Gemisch mehrerer Körper vor. Die erste Fraktion, die etwa aus $^1/_1$ der Gesamtmenge bestand, gab nach nochmaligem Umkristallisieren einheitliche Tafeln, die ihre spezifische Drehung bei weiterer Fraktionierung nicht mehr änderten. Sie stellten das Methylperchlorat des Carboxy-apo-nucins $C_{17}H_{23}O_8N_2Cl$ dar oder:

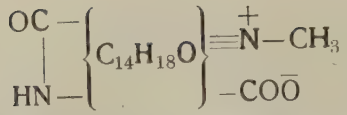
$$\begin{matrix}OC- \\ | \\ HN-\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_{14}H_{18}O \\ \\ \\ \end{matrix}\right\}\begin{matrix}\equiv N\diagup CH_3 \\ \diagdown ClO_4 \\ -COOH\end{matrix}$$

Durch Behandeln mit der berechneten Menge n/10 Kalilauge konnte ich aus dem Methylperchlorat die Perchlorsäure abspalten und gelangte so zum Methylbetaïn des Carboxy-apo-nucins $C_{17}H_{22}O_4N_2$ oder:

---

55) B. 63, 1045 (1930).

56) Nach H. Leuchs und R. Anderson B. 46, 3047 (1911).



Diesen Körper hatten schon H. Wieland und Münster [57]) durch Methylierung des Carboxy-apo-nucins mit Diazomethan dargestellt, desgl. durch Anlagerung von Methyljodid und anschließende Entfernung des Jods mit Silberoxyd. Die so auf verschiedenen Wegen gewonnenen Betaïne erwiesen sich hinsichtlich ihrer Kristallform, Löslichkeit, spezifischer Drehung und ihres Schmelzpunktes als vollkommen identisch. Auch das Perchlorat, das ich aus dem nach Wieland und Münster dargestellten Betaïn erhielt, zeigte die gleichen Eigenschaften wie das Oxydationsprodukt von Brucindimethylsulfat.

Aus den übrigen oben erwähnten Fraktionen konnte kein einheitlicher Körper mehr isoliert werden, da die Eigenschaften der Perchlorate nicht wesentlich voneinander verschieden sind. Es lag nun die Vermutung nahe, daß der zweite Körper in diesem Gemisch das Methylperchlorat der C_{17}-Säure sei. Da diese, im Gegensatz zur C_{16}-Säure, eine Ketosäure ist, behandelte ich das Gemisch der Perchlorate mit salzsaurem Semikarbazid. Als erste Fraktion konnte ich beim Umlösen des Reaktionsgemisches aus Wasser auch derbe rhombische Tafeln isolieren, die in der Tat das Semikarbazon des Methylperchlorats des 2,3-Dioxo-nucin-monohydrats $C_{19}H_{26}O_9N_5Cl$ darstellten. Auch das Semikarbazon der C_{17}-Säure selbst leitet sich vom Monohydrat [58]) ab, wahrscheinlich hat sich die Säureamidgruppe wieder geschlossen.

Durch Eindampfen des Gemisches der Perchlorate mit salzsaurem Hydroxylamin konnte auch das Oxim des Methylperchlorats des 2,3-Dioxo-nucin-dihydrats gewonnen werden, hierbei ist also die Schließung der Säureamidgruppe nicht eingetreten.

Das Methylperchlorat der C_{17}-Säure selber konnte ich nun bei der Oxydation des violetten Monomethylsulfits des Kakothelins [59]) gewinnen. Es entstand dabei in überwiegender Menge, wenn auf 11 g Sulfit nur 12 g Chromsäure genommen wurden. Schon bei Anwendung von 10 % mehr Chromsäure war seine Menge ge-

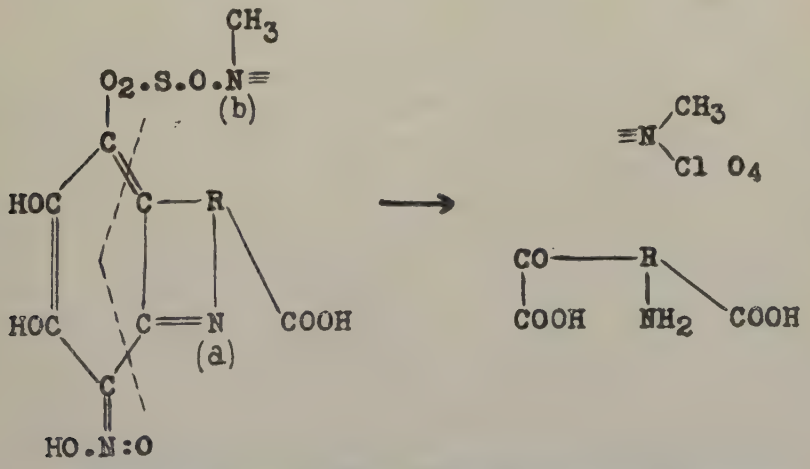
57) A. 480, 46 (1930).
58) B. 63, 439 (1930).
59) B. 51, 1383 (1918).

genüber der des anderen Körpers nicht mehr so groß, daß es beim fraktionierten Umkristallisieren aus dem Gemisch der Perchlorate als erste Fraktion rein erhalten werden konnte, und eine Trennung der beiden Perchlorate war dann nicht mehr möglich.

Der zweite Körper, $C_{17}H_{23}O_8N_2Cl$, konnte aus dem Gemisch durch Animpfen zum Teil ausgeschieden und isoliert werden, nachdem der größte Teil des C_{18}-Körpers als erste Fraktion entfernt war. Er zeigte die gleiche spezifische Drehung wie das Präparat aus Brucindimethylsulfat.

Den Körper $C_{18}H_{25}O_{10}N_2Cl$ habe ich aus der C_{17}-Säure selbst durch Methylierung und Ueberführung in Perchlorat gewonnen. Die beiden Präparate, die auf so verschiedenen Wegen erhalten worden waren, zeigten gleiche Kristallform, spezifische Drehung und gleichen Wasserverlust.

Nachstehende Formel für das violette Methylkakothelinsulfit, die von H. Leuchs [60]) aufgestellt wurde, zeigt, daß beim Uebergang ins Methylperchlorat des 2,3-Dioxo-nucin-dihydrats $C_{18}H_{25}O_{10}N_2Cl$ diejenigen Kohlenstoffatome wegoxydiert werden, die die Sulfit- und die Nitro-Gruppe tragen. Die Einwirkung der Chromsäure ist hier natürlich genau so zu formulieren wie beim Brucin selber, und deshalb mußten aus dem Sulfit auch die gleichen Körper erhalten werden wie aus Brucindimethylsulfat.



Im Gegensatz zum violetten Methylkakothelinsulfit ist in den vier bekannten und unter sich isomeren Brucinsulfosäuren

60) H. Leuchs, B. Winkler u. R. Leuchs, B. 55, 3936 (1922).

$C_{23}H_{26}O_7N_2S$, die man nach H. Leuchs und W. Geiger [61]) aus dem Alkaloid durch Einwirkung von schwefliger Säure bei Gegenwart von Braunstein erhält, die SO_3H-Gruppe nicht an den aromatischen Kern gebunden. Nach der Ansicht von H. Leuchs und W. Schneider [62]) kann unter den angegebenen Bedingungen nur leicht aboxydierbarer Wasserstoff, der einer Gruppierung $—CH_2—CH_2—$ oder einer ähnlichen eines partiell hydrierten Ringes entstammt, durch die Sulfogruppe ersetzt worden sein. Dafür spricht auch die Tatsache, daß die analogen Strychninsulfosäuren noch ebenso leicht sich nitrieren und bromieren lassen und ein Dichlorderivat geben wie das Alkaloid selbst, was von H. Leuchs und P. Boll [63]) gezeigt werden konnte.

Ein sicherer Beweis für obige Theorie könnte nun durch die Oxydation der Sulfosäuren mit Chromsäure erbracht werden. Man müsse so zu Oxydationsprodukten gelangen, die noch die Sulfogruppe enthalten.

Daß in dem violetten Sulfit selber die SO_3H-Gruppe nur am Kern sitzen kann und nicht etwa bei der Oxydation nur durch Verseifung entfernt wird, geht aus den Eigenschaften und der Entstehung des Körpers hervor, die man sich wohl kaum anders erklären kann. Das violette Sulfit löst sich, wie H. Leuchs [64]) zeigte, in konzentrierter Schwefelsäure ohne Gasentwicklung auf und kann durch Verdünnen mit Wasser daraus fast völlig unverändert zurückgewonnen werden, die schweflige Säure muß also sehr fest gebunden sein. Im Gegensatz dazu spaltet sein Vorprodukt, das farblose Kakothelin-monomethylsulfit, unter den gleichen Bedingungen leicht Schwefeldioxyd ab. Durch Erhitzen geht der farblose Körper in die isomere violette Verbindung über. Die Erklärung für diesen Vorgang ist folgende: [65]) Es lagert sich die in Form eines sauren Methyl-ammoniumsalzes vorhandene schweflige Säure in den Chinonkern zu einer Phenylsulfitestergruppe

$$\equiv N—O—S(O)—O—C—$$

oder zu einer Sulfosäure

$$\equiv N—O—S(O_2)—C—,$$

61) B. 42, 3067 (1909).
62) B. 41, 4394 (1908) und B. 42, 2681 (1909).
63) B. 43, 2362 (1910).
64) B. 51, 1378 (1918).
65) B. 55, 3936 (1922).

worauf unter Enolisierung die Chinon- in die Hydrochinon-Gruppe übergeht, ohne daß Wasserstoff von außen oder von einer anderen Stelle des Moleküls aufgenommen wird. Der leicht bewegliche Wasserstoff am (a) N-Atom wandert an die Nitrogruppe (vgl. Fig. S. 17). So entsteht ein Isonitrosokörper, der eine neue chinoide Gruppierung besitzt, welche die tiefe Farbe des Stoffes bedingt, die beiden Hydroxyle wirken dabei noch auxochrom.

Der größte Teil der vorliegenden Arbeit stellt einen Versuch dar, die Chromsäureoxydation des Brucins, die nur den aromatischen Kern des Moleküls angreift, mit der Kaliumpermanganatoxydation und der daran anschließenden Brucinolonspaltung, wobei ja der Kern unangegriffen bleibt, zu kombinieren. Das Ziel ist nicht ganz erreicht worden, vielmehr sind die dargestellten Chinone der Brucinon-, Brucinol- und der Dihydrobrucinonsäure nur Vorprodukte für den weiteren Abbau, der mit mehr Chromsäure und vielleicht auch bei etwas höherer Temperatur vorgenommen werden müßte. Einen Mißerfolg hat die Oxydation des Brucinolons gebracht. Es ist möglich, daß die Kohlenstoffdoppelbindung, die nicht mit der des Brucins identisch ist, Anlaß zu Komplikationen gibt. Deshalb müßte man die Oxydation des hydrierten Brucinolonkörpers mit Chromsäure versuchen.

Beschreibung der Versuche.

Oxydation der Brucinonsäure mit Chromsäure zum Chinon.

2 g fein gepulverte Brucinonsäure wurden in 50 ccm Wasser, das 3 ccm konzentrierte Schwefelsäure enthielt, suspendiert und bei 0° im Verlaufe von 3 bis 4 Stunden 1 g Chromsäure in 10 ccm Wasser in 5 bis 6 Portionen zugegeben. Während dieser Zeit wurde öfters umgerührt und die zusammengeballte Brucinonsäure mit einem Glasstabe zerdrückt. Alsbald nach der Zugabe der Chromsäure schieden sich beim Reiben gelb-rote Prismen ab. Sie wurden nach dem Absaugen mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser nachgewaschen, konnten aber nicht ganz frei von Chrom erhalten werden, denn der Körper ließ sich nicht umkristallisieren. War er einmal in Lösung gegangen, so kristallisierte er aus keinem Lösungsmittel mehr aus. Die Ausbeute betrug 1,6 g. Es wurde 1 % Aschengehalt (als Cr_2O_3) ermittelt und dieser Betrag von den Analyseneinwagen abgezogen.

Wasserverlust d. lufttrockenen Substanz bei 100° u. 15 mm:
0,1153 g verloren 0,0061 g
0,1077 g verloren 0,0058 g
0,1420 g verloren 0,0080 g
$C_{21}H_{18}O_8N_2 + 1^1/_2\ H_2O$ (453)
Ber.: H_2O 5,96 %
Gef.: H_2O 5,29 %, 5,38 % 5,63 %.

Analyse der getrockneten Substanz.

0,1068 g gaben 6,2 ccm Stickstoff bei 21° und 755 mm über 30 %iger Kalilauge. 0,1319 g gaben 0,2849 g CO_2 und 0,0522 g H_2O.

$C_{21}H_{18}O_8N_2$ (426)
Ber.: C = 59,15 %, H = 4,22 %, N = 6,57 %
Gef.: C = 58,91 %, H = 4,42 %, N = 6,59 %.

Das Chinon ist in der Kälte in Wasser und Eisessig wenig löslich, aber in der Hitze ziemlich leicht, kaum löslich in Alkohol, unlöslich in Chloroform, dagegen leicht löslich in Laugen. Bis 300° zeigt es keinen Schmelzpunkt.

Monosemikarbazon des Brucinonsäure-Chinons.

1 g Chinon wurde in 300 ccm Wasser suspendiert und 1,5 g salzsaures Semikarbazid (rund 6 Mol.) hinzugefügt. Dann erst wurde auf dem Wasserbad kurze Zeit auf 60 bis 70° erwärmt. Es war fast alles, bis auf einen kleinen Rest, von dem abfiltriert wurde, in Lösung gegangen. Längeres und stärkeres Erhitzen muß vermieden werden, da sich die Substanz sonst zersetzt und man keine kristallisierten Produkte mehr erhält. Aus der gelb-roten Lösung schieden sich beim Erkalten 0,9 g ockergelbe zu Drusen vereinigte Nadeln ab, die abgesaugt und solange mit Wasser ausgewaschen wurden, bis das Filtrat chlorfrei war. Die Substanz wurde so gleich zur Analyse verwandt, denn beim Umkristallisieren aus Wasser konnte sie nur teilweise wieder in kristallisierter Form zurückerhalten werden.

Der Körper färbt sich braun-schwarz und sintert gegen 220°, zeigt aber bis 300° keinen Schmelzpunkt. Er ist in kaltem Eisessig sehr leicht löslich, gut auch in heißem Alkohol.

Wasserverlust der lufttrocknen Substanz bei 100° u. 15 mm:
0,1174 g verloren 0,0162 g
0,1536 g verloren 0,0212 g
$C_{22}H_{21}O_8N_5 + 4H_2O$ (555)
Ber.: H_2O 12,97 %
Gef.: H_2O 13,8..%, 13,8 %

Analyse der getrockneten Substanz.

0,1087 g gaben 14,0 ccm Stickstoff bei 18° und 750 mm über 30 %-iger Kalilauge. 0,1326 g gaben 0,2643 g CO_2 und 0,0548 g H_2O.

$C_{22}H_{21}O_8N_5$ (483)
Ber.: C = 54,65 %, H = 4,34 %, N = 14,49 %
Gef.: C = 54,36 %, H = 4,62 %, N = 14,70 %.

Reduktion des Chinons $C_{21}H_{18}O_8N_2$ zum Hydrochinon.

1 g Chinon wurde in schwefliger Säure digeriert. Alsbald verschwand die rote Farbe des Chinons und es schieden sich hellgelbe, keilförmige Kristalle aus, die abgesaugt und mit schwefliger Säure nachgewaschen wurden. Sie ließen sich aus 320 Teilen Wasser von 100° umlösen. Nach Zugabe von etwas schwefliger Säure, um das beim Lösen durch die Luft oxydierte Hydrochinon zu reduzieren, schieden sich bei 0° 0,6 g Substanz aus.

Der Körper verkohlt gegen 300°. Er ist leicht in Eisessig und Laugen (unter Rotfärbung) löslich, etwas löslich in Alkohol.

Wasserverlust der lufttrocknen Substanz bei 100° u. 15 mm.:

0,1206 g verloren 0,0086 g
0,1028 g verloren 0,0075 g
$C_{21}H_{20}O_8N_2 + 2H_2O$ (464)
Ber.: H_2O = 7,75 %
Gef.: H_2O = 7,13 %, 7,29 %.

Analyse der getrockneten Substanz.

0,0949 g gaben 5,6 ccm Stickstoff bei 22° und 745 mm über Kalilauge von 30 %. 0,1095 g gaben 0,2359 g CO_2 und 0,0492 g H_2O.

$C_{21}H_{20}O_8N_2$ (428)
Ber.: C = 58,88 %, H = 4,67 %, N = 6,54 %
Gef.: C = 58,76 %, H = 5,02 %, N = 6,58 %.

Monoäthylester des Hydrochinons der Brucinonsäure.

1,5 g fein gepulvertes Hydrochinon wurden mit 150 ccm 10-prozentiger alkoholischer Salzsäure einige Minuten aufgekocht. Bis auf einen kleinen amorphen Rest, von dem abfiltriert wurde, war alles in Lösung gegangen. Diese wurde im Vakuum auf 20 ccm eingeengt und beim Stehen in einer Kältemischung schieden sich 0,6 g rechtwinklige Prismen ab. Zur Analyse wurden diese aus 300 Raumteilen absolutem Alkohol umgelöst.

Der Ester sintert gegen 270° und schmilzt gegen 285° unter Zersetzung. Er ist in heißem Wasser leicht löslich, in Laugen unter Braunfärbung.

Wasserverlust (?) d. lufttrocknen Substanz bei 125° u. 15 mm:
0,1102 g verloren 0,0104 g
0,1738 g verloren 0,0166 g
$C_{23}H_{24}O_8N_2 + 3H_2O$ (510)
Ber.: H_2O = 10,58 %
Gef.: H_2O = 9,4 %, 9,55 %
Ber.: C_2H_5OH (502) = 9,16 %.

Analyse der getrockneten Substanz.
0,0998 g gaben 0,2207 g CO_2 und 0,0476 g H_2O.
0,1562 g gaben 0,0796 g AgJ
$C_{23}H_{24}O_8N_2$ (456)
Ber.: C = 60,52 % H = 5,26 % OC_2H_5 = 9,86 %
Gef.: C = 60,31 % H = 5,34 % OC_2H_5 = 9,78 %.
Der Körper ist isomer mit der Brucinonsäure.

Oxydation der Dihydrobrucinonsäure mit Chromsäure zum Chinon.

2 g fein gepulverte Dihydrobrucinonsäure wurden in 40 ccm Wasser, das 3 ccm konzentrierte Schwefelsäure enthielt, suspendiert. Bei gewöhnlicher Temperatur wurden im Verlaufe von 3 bis 4 Stunden 1,5 g Chromsäure, in wenig Wasser gelöst, in mehreren kleineren Portionen zugegeben. Die Oxydation setzte gleich bei der Zugabe der ersten Chromsäure ein und es schied sich ein brauner Körper ab. Mit einem Glasstabe wurden die zusammengeballten Teilchen dauernd zerdrückt und in Suspension gehalten. Nachdem alle weiße Dihydrobrucinonsäure in den braunen Körper umgewandelt war, wurde abgesaugt, mit verdünnter Schwefelsäure und zuletzt gut mit eiskaltem Wasser ausgewaschen. Die Ausbeute betrug 1 g.

Ganz lufttrocken war das Chinon braungelb. Anscheinend war es nicht kristallin, und es konnte weder ganz chromfrei erhalten noch umkristallisiert werden. Es löst sich gut in heißem Wasser, sehr leicht in Laugen, ziemlich schwer in Eisessig, kaum

in Alkohol. Bis 300° zeigt die Substanz noch keinen Schmelzpunkt.

Der Verlust der lufttrockenen Substanz bei 100° und 15 mm entspricht nicht ganz einem Molekül Wasser:

0,1630 g verloren 0,0050 g
0,1264 g verloren 0,0035 g
0,1018 g verloren 0,0026 g.

$C_{21}H_{20}O_8H_2 + H_2O$ (446)
Ber.: H_2O = 4,03 %
Gef.: H_2O = 3,06 %, 2,76 %, 2,55 %.

Es wurden 0,4 % Chromtrioxyd als Asche ermittelt. Die Analyseneinwagen wurden deshalb um diesen Betrag gekürzt.

Analyse der getrockneten Substanz.

0, 1225 g gaben 7,1 ccm Stickstoff bei 20° und 759 mm über 30 %-iger Kalilauge. 0,1568 g gaben 0,3361 g CO_2 und 0,0659 g H_2O.

$C_{21}H_{20}O_8N_2$ (428)
Ber.: C = 58,88 % H = 4,67 %, N = 6,54 %
Gef.: C = 58,46 %, H = 4,70 %, N = 6,64 %.

Hydrochinon des Dihydrobrucinonsäure-Chinons.

0,5 g Chinon wurden in 10 ccm schwefliger Säure suspendiert. Die braune Farbe des Chinons war bald in hellgelb übergegangen. Der Körper wurde abgesaugt und mit schwefliger Säure nachgewaschen. Die Ausbeute war quantitativ. Das Hydrochinon ist in allen organischen Lösungsmitteln kaum löslich, leicht dagegen in Laugen unter Braunfärbung. Am besten ließ es sich noch aus rd. 2000 Teilen Wasser von 100° umkristallisieren. Die Lösung wurde von einem kleinen noch ungelöst gebliebenen Rest abfiltriert, dann mit etwas schwefliger Säure versetzt, da sie sich an der Luft wieder braun färbte. Sie wurde im Vakuum bis auf ungefähr 100 ccm eingeengt. Bei 0° schieden sich 0,2 g feine farblose Nadeln aus, die bis 315° noch keinen Schmelzpunkt zeigten.

Bei 100° und 15 mm war kein Verlust der lufttrockenen Substanz festzustellen.

Analyse der lufttrockenen Substanz.

0,0994 g gaben 5,78 ccm Stickstoff bei 20° und 759 mm über Kalilauge von 30 %. 0,0865 g gaben 0,1858 g CO_2 und 0,0411 g H_2O.

$C_{21}H_{22}O_8N_2$ (430)

Ber.: C = 58,60 %, H = 5,11 %, N = 6,51 %
Gef.: C = 58,58 %, H = 5,31 %, N = 6,66 %.

Oxydation der Brucinolsäure mit Chromsäure zum Chinon.

1 g fein gepulverte Brucinolsäure wurde in 20 ccm Wasser, das 1,5 ccm konzentrierte Schwefelsäure enthielt, suspendiert. Unter Eiskühlung wurde die Lösung von 0,5 g Chromsäure in 10 ccm Wasser im Verlaufe von 3 bis 4 Stunden in mehreren kleineren Portionen zugegeben. Die Oxydation setzte gleich nach Zugabe der ersten Chromsäure ein und die Lösung wurde dunkelrot. Beim Reiben schieden sich ziegelrote spindelförmige Kristalle ab. Die zusammengeballten Teilchen von noch unveränderter Brucinolsäure wurden öfters mit einem Glasstabe zerdrückt. Das Chinon wurde abgesaugt, mehrmals mit verdünnter Schwefelsäure und zuletzt mit eiskaltem Wasser nachgewaschen. Die Ausbeute betrug 0,5 g.

Der Körper ließ sich nicht umkristallisieren, da er, einmal in Lösung gegangen, nicht mehr kristallisiert herauskam. Er konnte auch nicht chromfrei erhalten werden. Es wurden 0,57 % Chromtrioxyd als Asche ermittelt. Dieser Betrag wurde von den zur Analyse verwandten Substanzmengen abgezogen.

Das Chinon schmilzt bei 230 bis 235° unter Zersetzung. Es ist bei 18° in 300 Teilen Wasser löslich, in heißem Alkohol ziemlich gut löslich, sehr leicht schon in kaltem Eisessig, Laugen und Soda, unlöslich in Chloroform.

Wasserverlust der lufttrockenen Substanz bei 100° und 15 mm:

0,1166 g verloren 0,0084 g
0,1461 g verloren 0,0105 g

$C_{21}H_{20}O_8N_2 + 2H_2O$. (464)
Ber.: H_2O = 7,75 %
Gef.: H_2O = 7,20 %, 7,18 %.

Analyse der getrockneten Substanz.

0,1281 g gaben 7,18 ccm Stickstoff bei 18° und 774 mm über Kalilauge von 30 %. 0,1302 g gaben 0,2800 g CO_2 und 0,0550 g H_2O.

$C_{21}H_{20}O_8N_2$ (428)
Ber.: C = 58,88 % H = 4,67 % N = 6,54 %
Gef.: C = 58,65 % H = 4,72 % N = 6,60 %

Die Substanz ist isomer mit dem Chinon aus Dihydrobrucinonsäure und mit dem Hydrochinon aus Brucinonsäure.

Monosemikarbazon des Brucinolsäure-Chinons.

1 g Chinon wurde in 300 ccm Wasser von 18° gelöst und, nachdem von einem kleinen Rest abfiltriert war, mit der Lösung von 1 g salzsaurem Semikarbazid (rd. 4 Mol) in wenig Wasser versetzt. Sofort begann die Reaktion, die tief rote Lösung nahm gelbe Farbe an, und es schied sich das Semikarbazon, jedoch zum Teil amorph, ab. Als alles Chinon umgesetzt war, also die Lösung rein gelb geworden war, wurde der amorphe Niederschlag auf dem Wasserbad wieder gelöst, wobei allzu langes Erhitzen unbedingt vermieden werden muß. Man ließ langsam erkalten. Bei 0° schieden sich 0,6 g gelbe Nadeln ab, die abgesaugt und gut mit Wasser ausgewaschen wurden, bis das Filtrat ganz chlorfrei war. Dieses Produkt wurde gleich zur Analyse verwandt, da beim Umkristallisieren aus Wasser oder Eisessig, worin es in der Hitze sehr leicht löslich ist, immer eine teilweise Zersetzung eintrat, das Semikarbazon sich braun färbte oder meist überhaupt nicht mehr kristallin herauskam.

In Alkohol ist die Substanz schwer löslich, leicht in Laugen und Soda. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 185 bis 190°.
Wasserverlust der lufttrockenen Substanz bei 100° und 15 mm:
0,0894 g verloren 0,0092 g
0,1458 g verloren 0,0154 g
0,0994 g verloren 0,0112 g.

$C_{22}H_{23}O_8N_5 + 3H_2O$ (539)
Ber.: H_2O = 10,02 %
Gef.: H_2O = 10,29 %, 10,56 %, 11,2 %.

Analyse der getrockneten Substanz.

0,0802 g gaben 9,88 ccm Stickstoff bei 19° und 774 mm über 30 %iger Kalilauge. 0,1303 g gaben 0,2602 g CO_2 und 0,0558 g H_2O.

$C_{22}H_{23}O_8N_5$ (485)
Ber.: C = 54,43 % H = 4,74 % N = 14,43 %
Gef.: C = 54,46 % H = 4,79 % N = 14,47 %

Hydrochinon aus Brucinolsäure.

0,5 g Chinon wurden in 5 ccm schwefliger Säure suspendiert. Die rote Farbe des Chinons verschwand, und es schieden sich lange farblose rechtwinklige Prismen ab (0,5 g), die aus 350 bis 380 Teilen Wasser von 100° umgelöst wurden. Nach dem Filtrieren wurde etwas schweflige Säure hinzugefügt, da sich die Lösung an der Luft wieder rot zu färben begann.

Das Hydrochinon sintert gegen 260° und schmilzt bei 267° unter Zersetzung. Es ist schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig und in Laugen oder Soda unter Braunfärbung.
Wasserverlust der lufttrockenen Substanz bei 100° und 15 mm:
0,1002 g verloren 0,0073 g
0,1080 g verloren 0,0078 g
0,1426 g verloren 0,0118.
$C_{21}H_{22}O_8N_2 + 2H_2O$ (466)
Ber.: H_2O = 7,72 %
Gef.: H_2O = 7,3 %, 7,22 % 8,27 %.

Analyse der getrockneten Substanz.

0,1290 g gaben 7,65 ccm Stickstoff bei 17° und 763 mm Druck über 30 %-iger Kalilauge. 0,1523 g gaben 0,3258 g CO_2 und 0,0676 g H_2O.

$C_{21}H_{22}O_8N_2$ (430)
Ber.: C = 58,60 % H = 5,11 % N = 6,51 %
Gef.: C = 58,34 % H = 4,96 % N = 6,92 %

Triacetylverbindung des Brucinolsäure-Hydrochinons.

1 g Hydrochinon wurde in 10 ccm Eisessig mit 10 ccm Acetylchlorid 2 Stunden auf dem Wasserbad in einem Schliffkölbchen erwärmt. Es begann sofort eine lebhafte Entwicklung von Salzsäure und nach kurzer Zeit war alles in Lösung gegangen. Diese wurde im Vakuum eingedampft, zuletzt unter Zusatz von etwas Wasser, und der Rückstand in 450 ccm heißem Wasser aufgenommen, woraus sich bei 0° 0,7 g rechtwinklige Blättchen abschieden. Diese wurden zur Analyse aus 470 Teilen Wasser von 100° umgelöst. Dabei färbte sich die Lösung im Gegensatz zum Hydrochinon nicht rot.

Die Substanz schmilzt bei 259°. Sie ist in Alkohol schwer löslich, leicht in Laugen und Soda unter Braunfärbung.

Wasserverlust der lufttrockenen Substanz bei 100° und 15 mm:

0,1514 g verloren 0,0058 g
0,1416 g verloren 0,0042 g

$C_{27}H_{28}O_{11}N_2 + H_2O$ (574).

Ber.: H_2O = 3,13 %
Gef.: H_2O = 3,83 % 2,82 %.

Analyse der getrockneten Substanz.

0,1357 g gaben 6,25 ccm Stickstoff bei 18° und 775 mm Druck über 30 %-iger Kalilauge. 0,1450 g gaben 0,3113 g CO_2 und 0,0660 g H_2O. Bei der Acetylbestimmung mit 0,1492 g Substanz wurden 3,9 ccm n/5 Natronlauge verbraucht.

$C_{27}H_{28}O_{11}N_2$ (556)

Ber.: C = 58,27 % H = 5,03 % N = 5,03 %
Gef.: C = 58,55 % H = 5,09 % N = 5,43 %
Ber.: CH_3CO = 23,20 %
Gef.: CH_3CO = 22,49 %.

Oxydation des βrucinolons Acetylbrucinolons und Isobrucinolons mit Chromsäure.

1 g fein gepulvertes Brucinolon wurde in 30 ccm Wasser, das 3 ccm konzentrierte Schwefelsäure enthielt, suspendiert und die Lösung von 3 g Chromsäure in 15 ccm Wasser hinzugefügt.

Unter Selbsterwärmung setzte die Oxydation sofort ein, das Brucinolon ging mit roter Farbe in Lösung. Bei 65° war nach $1^1/_2$ Stunden alle Chromsäure verbraucht. Mit Baryt wurde das Chromisalz und die Schwefelsäure genau ausgefüllt, der abgesaugte Niederschlag dann zweimal mit Wasser ausgekocht. Die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum auf 2 bis 3 ccm eingeengt. Im Exsikkator über Schwefelsäure hinterblieb ein braunes amorphes Produkt, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte, auch nicht durch Aufnehmen in 20 %-iger Perchlorsäure.

Bei einem zweiten Versuch wurden 2,5 g Chromsäure angewandt, die bei 45° nach $2^1/_2$ Std. verbraucht waren. Die Oxydation mit 2 g Chromsäure war unter den gleichen Bedingungen nach $1^1/_4$ Std. beendet.

1 g Acetylbrucinolon wurde mit 2,5 g Chromsäure unter denselben Bedingungen, wie beim Brucinolon beschrieben, oxydiert und aufgearbeitet, ebenso 1 g Isobrucinolon mit 3 g Chromsäure. Auch in diesen beiden Fällen konnte kein kristallisiertes Abbauprodukt erhalten werden.

Hydrierung von Brucinolonhydrat.

0,690 g Brucinolonhydrat (das sind $1^1/_2$-tausendstel Mol kristallwasserfreies) wurden in 100 ccm Wasser unter gelindem Erwärmen gelöst. Als Katalysator fügte man 0,020 g Platindioxyd, in wenig Wasser suspendiert, hinzu. Bei starkem Schütteln wurden innerhalb von 2 Stunden 42, 4 ccm Wasserstoff, der einem Azotometer als Meßgefäß entnommen wurde, verbraucht. Das Volumen wurde bei 18° und einem Barometerdruck von 754 mm abgelesen. Als Sperrflüssigkeit diente Wasser. Theoretisch hätten unter den angegebenen Bedingungen für $1^1/_2$-tausendstel Mol und eine Doppelbindung verbraucht werden müssen:

$$V = V_0 \cdot \frac{T \cdot 760}{273 \cdot b} = 33{,}6 \cdot \frac{291 \cdot 760}{273 \cdot 740} = 36{,}7 \text{ ccm}$$

zuzüglich 4,9 ccm für die Reduktion des Platindioxyds zu Platin, also zusammen 41,6 ccm Wasserstoff. (b bedeutet den Barometerdruck vermindert um die Wasserdampftension bei 18°)

Nach beendeter Hydrierung wurde das Platin abfiltriert und das Filtrat im Vakuum bis auf 0,5 ccm eingeengt. Aus der

braunen Lösung schieden sich 0,5 g längliche Prismen ab, die abgesaugt und dann noch zweimal aus etwa 0,3 ccm Wasser umgelöst wurden.

Die Substanz ist in Wasser, Alkohol und Eisessig schon in der Kälte sehr leicht löslich, unlöslich in Aether. Sie schmilzt bei 77° und wird oberhalb 80° wieder fest, um dann wieder bei 222° zu schmelzen. Die bei 80° und 15 mm getrocknete Substanz schmilzt bei 202°. Dieser Schmelzpunkt änderte sich nicht, wenn der Körper anschließend nochmal bei 100° und 15 mm getrocknet wurde.

Da das Produkt schon in kaltem Wasser und in anderen Lösungsmitteln äußerst leicht löslich ist, war es schwierig, es vollkommen rein zu erhalten. Bei der Verbrennung verblieb eine kleine Menge Asche.

.Wasserverlust der lufttrockenen Substanz bei 80° und 15 mm:

0,0222 g verloren 0,0047 g

0,1162 g verloren 0,0245 g

Die so getrockneten Substanzen verloren bei 100° und 15 mm nichts mehr.

$C_{21}H_{26}O_6N_2 + 6H_2O$ (510)

Ber.: H_2O = 21,17 %

Gef.: H_2O = 21,17 % 21,08 %

Analyse der getrockneten Substanz.

0,0912 g gaben 0,2064 g CO_2 und 0,0520 g H_2O.

$C_{21}H_{26}O_6N_2$ (402)

Ber.: C = 62,68 % H = 6,46 %

Gef.: C = 61,72 % H = 6,38 %.

Oxydation von Brucin-dimethylsulfat mit Chromsäure. Methylperchlorat des Carboxy-apo-nucins.

20 g Brucin-dimethylsulfat (+ $2\,^1/_2$ H_2O) wurden in einer Mischung von 800 ccm Wasser und 80 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Zu der erkalteten Lösung fügte man auf einmal 37,8 g Chromsäure (32 OH) in 75 ccm Wasser hinzu. Unter Selbsterwärmung setzte die Oxydation sogleich ein. Die Temperatur wurde 3 Std. auf 60°, weitere 3 Std. auf 70° gehalten und schließlich die Reaktion auf dem Wasserbad über Nacht zu Ende

geführt. Die Chromsäure war dann vollständig verbraucht (Prüfung mit Jodstärkepapier). Die Schwefelsäure und das Chromhydroxyd wurden dann mit einer heiß gesättigten Barytlösung möglichst genau ausgefällt, der Niederschlag dreimal mit Wasser ausgekocht und die vereinigten Filtrate im Vakuum auf 400 ccm eingeengt. Dann fällte man das noch gelöste Barium mit verdünnter Schwefelsäure genau aus, sodaß in der Lösung weder $Ba^{\cdot\cdot}$ noch SO_4"-Ionen nachzuweisen waren. Die im Vakuum auf 15 ccm eingedampfte gelb-braune Lösung wurde im Exsikkator über Schwefelsäure vollkommen eindunsten gelassen, wobei 5,8 g braunes glasiges Rohprodukt zurückblieben. Da daraus keine kristallisierten Produkte erhalten werden konnten, wurde es in 9,5 ccm 20 %-iger Perchlorsäure in der Hitze aufgenommen. Bei 0° schieden sich 5,6 g Kristalle ab, die mit wenig eiskalter verdünnter Perchlorsäure nachgewaschen wurden. Sie ließen sich aus heißem Wasser umlösen. Die Kristallisation wurde aber durch schnelles Absaugen unterbrochen, nachdem sich ungefähr $^1/_4$ der Gesamtmenge abgeschieden hatte. Die so erhaltene, mit eiskaltem Wasser nachgewaschene, erste Fraktion, lieferte beim Umlösen aus heißem Wasser, worin das Perchlorat sehr leicht löslich ist, einheitliche vier- und sechsseitige Tafeln von konstanter spezifischer Drehung. Die Substanz schmilzt gegen 240° unter Zersetzung.

Der Rest, der in der Mutterlauge geblieben war, diente zur Darstellung der später folgenden Präparate.

Die Ausbeute an Rohperchlorat verringerte sich bei Anwendung von mehr Chromsäure. Bei 35 (OH) wurden 5,2 g, bei 50 (OH) nur noch 3,5 g erhalten.

Wasserverlust der lufttrockenen Tafeln bei 100° und 15 mm:

0,1004 g verloren 0,0036 g
0,1947 g verloren 0,0072 g.

$C_{17}H_{23}O_8N_2Cl + H_2O$ (436,5)
Ber.: H_2O = 4,12 %
Gef.: H_2O = 3,6 % 3,69 %

Analyse der getrockneten Substanz.

0,1028 g gaben 5,92 ccm Stickstoff bei 17° und 751 mm Druck über Kalilauge von 30 %. 0,1228 g gaben 0,2203 g CO_2 und 0,0618 g H_2O.

$C_{17}H_{23}O_8N_2Cl$ (418,5)

Ber.: C = 48,74 % H = 5,49 % N = 6,69 %

Gef.: C = 48,92 % H = 5,63 % N = 6,62 %.

Spezifische Drehung der getrockneten Substanz in wäßriger Lösung: 0,0440 g in 3,0186 g Lösung, Prozentgehalt p = 1,457, drehten $\alpha = -1,16^0$

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot d \cdot p} = -\frac{1,16^0 \cdot 100}{1 \cdot d \cdot 1,457} = -\frac{79,6^0}{d}$$

0,0964 g Substanz in 2,2022 g Lösung, Prozentgehalt p = 0,79, drehten $\alpha = -0,63^0$

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{0,63^0 \cdot 100}{1 \cdot d \cdot 0,79} = -\frac{79,7^0}{d}$$

Eine dritte Bestimmung ergab $[\alpha]_D^{20} = -\frac{79,3^0}{d}$

Methylbetaïn des Carboxy-apo-nucins aus dem Methylperchlorat.

0,418 g (1/1000 Mol) wasserfreies Methylperchlorat wurden in 10 ccm n/10 Kalilauge gelöst und fast zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde in Methylalkohol aufgenommen und das Kaliumperchlorat abfiltriert. Beim Einengen des Methylalkohols schied sich nochmal etwas Kaliumperchlorat ab, das man ebenfalls abfiltrierte. Das Betaïn kristallisierte beim Abkühlen aus dem Filtrat aus und zeigte nach mehrmaligem Umlösen aus Methylalkohol die von H. Wieland und Münster [1]) gefundenen Eigenschaften. (Sie sind in Klammern beigefügt). Es waren schräg abgeschnittene, dünne Blättchen vom Schmelzpunkt 250° (250—252°).

Wasserverlust der lufttrockenen Substanz bei 100° und 15 mm:

0,0530 g verloren 0,0052 g

$C_{17}H_{22}O_4N_2 + 2H_2O$ (354)

Ber.: H_2O = 10,17 %

Gef.: H_2O = 9,81 % (8,95 %, 9,68 %)

Spezifische Drehung der getrockneten Substanz in wäßriger Lösung:

1) A 480, 46 (1930).

0,0478 g in 3,5976 g Lösung, Prozentgehalt p = 1,328, drehten $\alpha = -1{,}25^0$.

$$[\alpha]_D^{20} = -\frac{94{,}08^0}{d} \quad \left([\alpha]_D^{26} = -92{,}6^0;\ [\alpha]_D^{23} = -94{,}02^0\right)$$

Methylperchlorat des Carboxy-apo-nucins aus dem Methylbetaïn.

Das Betaïn war aus Carboxy-apo-nucin dargestellt[1]) worden. 0,3 g Betaïn wurden in der Hitze in einem ccm 20 %-iger Perchlorsäure gelöst. Bei 0° schieden sich 0,150 g Tafeln ab, die aus wenig Wasser umgelöst wurden. Die Daten der Präparate, die durch Oxydation von Brucin-dimethylsulfat und violettem Methyl-kakothelinsulfit gewonnen wurden, sind in Klammern beigefügt. Wasserverlust der lufttrockenen Substanz bei 100° und 15 mm:

0,0377 g verloren 0,0015 g
0,0204 g verloren 0,0007 g

$C_{17}H_{23}O_8N_2Cl + H_2O$ (436,5)

Ber.: H_2O = 4,12 %
Gef.: H_2O = 3,97 %, 3,43 %
(3,6 %, 3,69 %, 3,43 %)

Spezifische Drehung der getrockneten Substanz in wäßriger Lösung: 0,0360 g in 2,9479 g Lösung, Prozentgehalt p = 1,221, drehten $\alpha = -0{,}97^0$. 0,0197 g in 2,6014 g Lösung, Prozentgehalt p = 0,757, drehten $\alpha = -0{,}61^0$.

$$[\alpha]_D^{22} = -\frac{79{,}4^0}{d} \qquad [\alpha]_D^{22} = -\frac{80{,}5^0}{d}$$

$$\left([\alpha]_D^{20} = -\frac{79{,}6^0}{d};\ -\frac{79{,}7^0}{d};\ -\frac{79{,}3^0}{d}\ [\alpha]_D^{22} = -\frac{78{,}5^0}{d}\right)$$

Semikarbazon des Körpers $C_{18}H_{25}O_{10}N_2Cl$.

Das Ausgangsmaterial war ein Gemisch des C_{17}- und C_{18}-Körpers. 0,750 g davon (mit rd. 50 % C_{18}-Körper) wurden mit einem Ueberschuß (0,2 g) von salzsaurem Semikarbazid zusammen in Wasser gelöst und bei 90° zur Trockene eingedampft. Gegen Ende entwich Salzsäure. Dann wurde nochmal in Wasser aufgenommen und eingedampft. Den Rückstand löste man in der

1) A 480, 46 (1930).

Hitze in Wasser unter Zugabe von 0,5 ccm 20 %-iger Perchlorsäure. Bei 0° kristallisierten 0,6 g nicht einheitlicher Substanz aus, die aus 6 ccm Wasser von 100° umgelöst wurde. Beim langsamen Erkalten fielen zuerst 0,25 g derbe rhombische Tafeln, die aus 15 bis 20 Teilen Wasser von 100° zur Analyse umkristallisiert wurden.

Bei 100° und 15 mm war kein Verlust festzustellen.

Analyse der lufttrockenen Substanz.

0,1060 g gaben 13,23 ccm Stickstoff bei 26° und 762 mm Druck über Kalilauge von 30 %. 0,1150 g gaben 0,1898 g CO_2 und 0,0566 g H_2O.

$C_{19}H_{26}O_9N_5Cl$ (503,5)

Ber.: C = 45,28 % H = 5,16 % N = 13,90 %

Gef.: C = 45,01 % H = 5,50 % N = 14,00 %.

Das Semikarbazon leitet sich also vom Anhydrid ab.

Spezifische Drehung der wäßrigen Lösung: 0,0270 g in 5,8412 g Lösung, Prozentgehalt p = 0,4622, drehten $\alpha = -0{,}14°$. 0,0316 g in 5,8308 g Lösung, Prozentgehalt p = 0,5419, drehten $\alpha = -0{,}16°$.

$$[\alpha]_D^{24} = -\frac{30{,}2°}{d} \qquad [\alpha]_D^{24} = -\frac{29{,}5°}{d}$$

Oxim des Körpers $C_{18}H_{25}O_{10}N_2Cl$.

0,5 g Gemisch von $C_{17}H_{23}O_8N_2Cl$ und $C_{18}H_{25}O_{10}N_2Cl$, das ungefähr 70 % des C_{18}-Körpers enthielt, wurde mit rd. 3 Mol (auf C_{18}-Körper berechnet), also mit 0,17 g, Hydroxylamin-chlorhydrat in wäßriger Lösung auf dem Wasserbad eingedampft. Gegen Ende entwich Salzsäure. Der Rückstand wurde in wenig Wasser unter Zugabe von etwas Perchlorsäure aufgenommen. Bei 0° schieden sich aus der Lösung 0,2 g Tetraeder ab, die aus Wasser worin sie in der Hitze sehr leicht löslich sind, umgelöst wurden.

Wasserverlust der lufttrockenen Substanz bei 100° und 15 mm:

0,0766 g verloren 0,0055 g

0,0461 g verloren 0,0034 g

$C_{18}H_{26}O_{10}N_3Cl + 2\ H_2O$ (515,5)

Ber.: H_2O = 6,98 %

Gef.: H_2O = 7,18 % 7,37 %

Analyse der getrockneten Substanz.

0,0711 g gaben 5,8 ccm Stickstoff bei 27° und 761 mm Druck über 30 %-iger Kalilauge. 0,0431 g gaben 0,0717 g CO_2 und 0,0217 g H_2O. 4,930 mg gaben 8,095 mg CO_2 und 2,44 mg H_2O.

$C_{18}H_{26}O_{10}N_3Cl$ (479,5)

Ber.: C = 45,04 % H = 5,42 %

Gef.: C = 45,37 %; 44,78 % H = 5,63 %; 5,53 %

$C_{18}H_{24}O_9N_3Cl$

Ber.: C = 46,8 % H = 5,20 %

$C_{18}H_{26}O_{10}N_3Cl$ (479,5)

Ber.: N = 8,75 %

Gef.: N = 9,09 %

$C_{18}H_{24}O_9N_3Cl$

Ber.: N = 9,1 %.

Das Oxim leitet sich also nicht vom Anhydrid ab.

Oxydation des violetten Kakothelin-monomethylsulfits mit Chromsäure. Methylperchlorat des 2,3-Dioxo-nucin-dihydrats.

11 g Monomethylsulfit wurden in 22 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst, mit 400 ccm Wasser verdünnt, wobei es zum größten Teil wieder ausfiel, und auf einmal mit der Lösung von 12 g Chromsäure in 20 ccm Wasser versetzt. Die Oxydation setzte sogleich unter Selbsterwärmung der Lösung ein, nach $1^1/_2$ Std. wurde 3 Std. auf 60° erhitzt, dann 3 Std. auf 70 bis 75°, wobei die Chromsäure verbraucht wurde. Die Isolierung erfolgte hier genau so, wie sie beim Brucin-dimethylsulfat geschildert wurde. Die Ausbeute betrug 3,3 g amorphes Rohprodukt. Dieses wurde in 5 ccm 20 %-iger Perchlorsäure in der Hitze aufgenommen. In diesem Falle erfolgte die Kristallisation etwas schwerer als beim Versuch mit Brucin-dimethylsulfat. Die beiden ersten Fraktionen (je 0,2 g) bestanden aus rechtwinkligen, zu Drusen vereinigten Blättchen. Der Rest war ein Gemisch, das durch fraktionierte Kristallisation nicht mehr zu trennen war.

Wasserverlust der lufttrockenen Substanz bei 100° und 15 mm:

0,0346 g verloren 0,0036 g

0,0927 g verloren 0,0088 g

$C_{18}H_{25}O_{10}N_2Cl + 3H_2O$ (518,5).
Ber.: H_2O = 10,4 %
Gef.: H_2O = 10,4 %; 9,49 %

Analyse der getrockneten Substanz.
0,0939 g gaben 0,1600 g CO_2 und 0,0448 g H_2O.
$C_{18}H_{25}O_{10}N_2Cl$ (464,5)
Ber.: C = 46,52 % H = 5,38 %
Gef.: C = 46,47 % H = 5,33 %.

Spezifische Drehung der getrockneten Substanz in wäßriger Lösung: 0,0349 g in 2,8715 g Lösung, Prozentgehalt p = 1,215, drehten $\alpha = +0,60^0$. 0,0309 g in 2,8266 g Lösung, Prozentgehalt p = 1,093, drehten $\alpha = +0,52^0$.

$$[\alpha]_D^{22} = \frac{0,6^0 \cdot 100}{1 \cdot d \cdot 1,215} = + \frac{49,3^0}{d} \qquad [\alpha]_D^{22} + = \frac{47,5^0}{d}$$

Aus dem Gemisch der Perchlorate wurde durch Animpfen eine kleine Menge des Körpers $C_{17}H_{23}O_8N_2Cl$ erhalten.

0,0466 g verloren bei 100° und 15 mm 0,0016 g = 3,43 % (früher wurde bei anderen Präparaten 3,6 %; 3,43 %; 3,9 % gefunden.)

Spezifische Drehung der getrockneten Substanz in wäßriger Lösung: 0,0448 g in 2,7278 g Lösung, Prozentgehalt p = 1,642, drehten $\alpha = -1,29^0$.

$$[\alpha]_D^{22} = -\frac{1,29^0 \cdot 100}{1 \cdot d \cdot 1,642} - = -\frac{78,5^0}{d}$$

$$\left(\text{frühere Drehungen: } [\alpha]_D^{20} = -\frac{79,6^0}{d}; -\frac{79,3^0}{d}; -\frac{79,7^0}{d} \right)$$

Methylperchlorat des 2,3-Dioxo-nucin-dihydrats aus der Wieland-Säure.

1 1/2-tausendstel Mol kristallwasserhaltige Wieland-Säure (0,66 g) wurden in 20 Teilen Wasser gelöst, dann mit 0,55 g (2 tausendstel Mol) Silberkarbonat und einigen Glasperlen zusammen in einer braunen Flasche 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Aus der heiß filtrierten Lösung schied sich beim Erkalten und besonders beim Eindunsten im Exsikkator eine reichliche Menge des Silbersalzes in kristallisierter Form aus. Dieses wurde in 20 ccm

Methylalkohol durch einstündiges Erhitzen mit einem Ueberschuß von Methyljodid (2 ccm) methyliert und gleichzeitig verestert. Die vom Silberjodid abfiltrierte Lösung dampfte man im Vakuum völlig ein. Der Rückstand wurde mit 5 ccm n/10 Schwefelsäure und 10 ccm Wasser längere Zeit auf dem Wasserbad erhitzt und dadurch verseift. Man fällte die Schwefelsäure mit Baryt, filtrierte vom Bariumsulfat ab und entfernte das noch gelöste Barium durch genaues Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure, sodaß die Lösung weder Barium- noch Sulfationen enthielt. Die braune Flüssigkeit wurde zur Entfernung des darin gelösten Jods mit etwas Silberoxyd behandelt, das Filtrat im Vakuum eingedampft und der Rückstand in 0,8 ccm 20%-iger Perchlorsäure aufgenommen. Bei 0° schieden sich daraus 0,150 g rechtwinklige zu Drusen vereinigte Blättchen aus.

Wasserverlust der lufttrockenen Substanz bei 100° und 15 mm:
0,0194 g verloren 0,0021 g
$C_{18}H_{25}O_{10}N_2Cl + 3H_2O$ (518,5)
Ber.: H_2O = 10,41 %
Gef.: H_2O = 10,82 % (bei früheren Präparaten 10,4 %, 9,49 %).

Analyse der getrockneten Substanz.
0,0876 g gaben 0,1505 g CO_2 und 0,0433 g H_2O.
$C_{18}H_{25}O_{10}N_2Cl$ (464,5)
Ber.: C = 46,50 % H = 5,38 %
Gef.: C = 46,85 % H = 5,53 %.

Spezifische Drehung der getrockneten Substanz in wäßriger Lösung: 0,0169 g in 2,6398 g Lösung, Prozentgehalt p = 0,64, drehten $\alpha = +0{,}27°$. 0,0199 g in 2,6464 g Lösung, Prozentgehalt p = 0,752, drehten $\alpha = +0{,}32°$.

$$[\alpha]_D^{20} = +\frac{42{,}2°}{d} \qquad [\alpha]_D^{20} = +\frac{42{,}6°}{d}$$

Bei dem Präparat aus violettem Methylkakothelinsulfit wurden folgende Werte erhalten:

$$[\alpha]_D^{22} = +\frac{49{,}3°}{d} \qquad [\alpha]_D^{22} = +\frac{47{,}5°}{d}$$

Zum Schluß sei mir auch an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. Dr. H. Leuchs für die Anregungen, Ratschläge und das stete Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Am 22. Januar 1907 wurde ich, Walter Baur, als Sohn des Kaufmanns Eugen Baur, in Adenau (Rhld.) geboren. Nach 4-jährigem Besuch der Volksschule besuchte ich von Ostern 1917 ab 4 Jahre die Rektoratschule zu Adenau, dann das Realgymnasium Ahrweiler-Neuenahr, das ich Ostern 1926 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Im Sommersemester 1926 wurde ich an der Ludwig-Maximilians-Universität zu München immatrikuliert, wo ich mich dem Studium der Chemie widmete. Am 20. Juli 1928 legte ich in München das erste Verbandsexamen ab. Im Wintersemester 1928/29 bezog ich die Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin, wo ich am 21. Dezember 1929 das zweite Verbandsexamen bestand. Im Februar 1930 begann ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Leuchs mit der Ausführung meiner Dissertation, die ich Ende April 1931 abschliessen konnte.

Ich besuchte die Vorlesungen und Uebungen der Herren Professoren und Dozenten:

Bergmann, Bodenstein, Caspary, Dessoir, Fajans, Fischer, Freundlich, Großmann, Hönigschmidt, Leuchs, Prandtl, Schlenk, Schrauth, Thoms, Wien, Wieland.